

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-502016

(43) 公表日 平成8年(1996)3月5日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 1 B 33/14

D 2 1 H 17/67

識別記号

庁内整理番号

7202-4G

7199-3B

F I

D 2 1 H 3/78

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平6-507104
(86) (22) 出願日 平成5年(1993)8月11日
(85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)2月28日
(86) 国際出願番号 P C T / S E 9 3 / 0 0 6 6 3
(87) 国際公開番号 W O 9 4 / 0 5 5 9 6
(87) 国際公開日 平成6年(1994)3月17日
(31) 優先権主張番号 9 2 0 2 5 0 2 - 2
(32) 優先日 1992年8月31日
(33) 優先権主張国 スウェーデン (SE)
(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, BR, CA, CZ, FI, JP, KR, NO, NZ, PL, RU, SK, UA, US

(71) 出願人 エカ ノーベル アクチェボラーグ
スウェーデン国、エス-445 80 ボウス
(番地なし)
(72) 発明者 アンデルソン ジェル
スウェーデン国、エス-411 18 ゴーテ
ボルグ、ノーラ リデン 21
(72) 発明者 ラルソン ボー
スウェーデン国、エス-433 61 パーテ
ィレ、ベルグスヴァーゲン 8
(72) 発明者 リンドグレン エリク
スウェーデン国、エス-445 34 ボウス、
アスパッケン 28
(74) 代理人 弁理士 伊東 辰雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 シリカゾル、シリカゾルの調製方法及びゾルの使用

(57) 【要約】

高含量のミクロゲル及び300~700m²/g、好ましくは400~650m²/gの範囲内の比表面積を有する粒子を有するシリカゾル。このゾルは、水ガラス溶液の酸性化そして或る乾燥含量における、または或るpHへのアルカリ性化により調製し得る。このゾルは、カチオン性ポリマーと組み合わせて、特に、カチオン性アクリルアミドをベースとするポリマーと組み合わせて、紙製造における添加剤としての使用に特に適している。

【特許請求の範囲】

1. シリカゾルが15～40%の範囲内のS値を有し、かつそれが300～700m²/gの範囲内の比表面積を有し、アルミニウム変性されていてもよく、またアルミニウム変性されていなくてもよいシリカ粒子を含むことを特徴とするシリカゾル。
2. 前記シリカ粒子が400～650m²/gの範囲内の比表面積を有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載のシリカゾル。
3. 前記ゾルが15～35%の範囲内のS値を有することを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載のシリカゾル。
4. 前記シリカ粒子がアルミニウム変性されていないことを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載のシリカゾル。
5. シリカゾルの調製方法であって、1～4の範囲内のpHへの水ガラス溶液の酸性化、7.5～5重量%の範囲内のSiO₂含量で得られた酸ゾルのアルカリ性化、または7.5～9のpH値への前記酸ゾルのアルカリ性化、そして300～700m²/gの範囲内の比表面積への前記ゾルの粒子成長、必要により、続いてアルミニウム変性を含むことを特徴とする前記方法。
6. 前記アルカリ性化が水ガラス溶液により行われることを特徴とする請求の範囲第5項に記載の方法。
7. カチオン性ポリマーまたは両性ポリマー及びアニオン性シリカゾルを懸濁液に添加し、その懸濁液を生成し、ワイヤ上で脱水することによる、セルロースを含む繊維、及び任意の填料の懸濁液からの紙の製造方法であって、前記懸濁液に、ポリマーと、15～40%の範囲内のS値を有し、かつ300～700m²/gの範囲内の比表面積を有するアルミニウム変性されたシリカ粒子またはアルミニウム変性されていないシリカ粒子を含むゾルとを添加することを特徴とする前記方法。
8. 前記ゾルの粒子がアルミニウム変性されていないことを特徴とする請求の範囲第7項に記載の方法。
9. 前記シリカゾル粒子が400～650m²/gの範囲内の比表面積を有することを特徴とする請求の範囲第7項または第8項に記載の方法。
10. ゾルと、カチオン性アクリルアミドをベースとするポリマーを前記懸濁液に添

加することを特徴とする請求の範囲第7項、第8項または第9項のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

シリカゾル、シリカゾルの調製方法及びゾルの使用

本発明は、新規なシリカゾル、ゾルの調製に適した方法及び紙の製造におけるこの新規ゾルの使用に関する。更に詳しくは、本発明は、或る比表面積の粒子を有し、かつ比較的多量の所謂ミクロゲルを有する新規なシリカゾルに関する。新規ゾルは紙の製造においてポリマーと組み合わせて添加剤としての使用に特に適する。

シリカゾルは、この用語はここではシリカヒドロゾルにつき使用されるが、とりわけ、粒子サイズに応じて、種々の分野に用途がある非常に小さいシリカ粒子を有する水系である。紙の製造において、非常に小さい、コロイド状のアニオン性シリカ粒子を有するシリカをベースとするゾルは、最近の数年間で次第に増大する実用化が見られた。シリカゾルは、これによれば、主として紙の製造において歩留り（retention）及び脱水を改良するために、カチオン性または両性のポリマーと組み合わせて原料への添加剤として使用される。例えば、欧州特許第41056号明細書には、カチオン性澱粉と組み合わせてコロイドシリカゾルの使用が開示されている。PCT出願W0 86/00100号及びW0 86/05826号明細書には、少なくとも表面基がアルミニウムを含む粒子を有するシリカゾルと、カチオン性天然ポリマー及びカチオン性ポリアクリルアミドの夫々との組み合わせが開示されている。シリカ粒子は一般に $50\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ の範囲内の比表面積を有すると記載されている。紙製造に商用されるゾルは、通常、約 $4\sim 7\text{nm}$ の粒子サイズ、即ち、約 $700\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する不連続のコロイド粒子を有する型のものであり、中でも約 $500\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する粒子を有するゾルが商用されていた。上記のサイズの粒子を有するゾルは最良の結果を与えることが一般に考えられており、それらはまた安定性に関して好ましかった。まったく一般的に、シリカゾルはできるだけ単分散されるべきであり、即ち、ゾルの粒子は不連続であり、かつ凝集されておらず、しかもできるだけ狭い粒子サイズ分布を有するべきであることが目的であった。ゾルの調製の際に、こうして、凝集、即ち、ミクロゲルの生成を避けることが探究されていた。PCT出願W0 91/07350号によれば、或る程度のミクロゲ

ル生成を伴うシリカゾルが開発された。これらのゾルは非常に高い比表面積を有する粒子をベースとしており、紙の製造においてポリマーと組み合わせて特に有益であることがわかった。このゾルは $750\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $800\sim 950\text{m}^2/\text{g}$ の非常に高い比表面積を有する粒子をベースとしており、またこれらの粒子は高表面積の安定化のためにアルミニウムで表面変性されている。

本発明によれば、 $300\sim 700\text{m}^2/\text{g}$ の範囲内の比表面積を有し、かつ比較的多量のミクロゲルを含むシリカをベースとする粒子、即ち、 SiO_2 をベースとする粒子のゾルが紙製造における歩留り及び脱水に関して非常に良好な効果を示すことがわかった。特に、本発明の所定の比表面積及びミクロゲルの含量の粒子を有するゾルは、それらが実質的に不連続粒子を含む同じ範囲の比表面積を有する従来使用されたシリカをベースとするゾルと比較してカチオン性アクリルアミドをベースとするポリマーと組み合わせて使用される場合にかなり改良された効果を示すことがわかった。ミクロゲル、または凝集物の含量は、ゾルの製造中に調節し得る。

こうして、本発明は、請求の範囲に更に特定される新規なシリカゾルに関するものであり、またゾルの製造方法及びゾルの使用に関する。

この新規ゾルは、それらが高含量のミクロゲル、即ち、低いS値を有し、かつゾル粒子が $300\sim 700\text{m}^2/\text{g}$ の範囲内の比表面積を有することを特徴とする。所定の比表面積は、Analytical Chemistry 28(1956):12, 1981-1983にSearsにより開示された方法に従ってNaOHによる滴定により測定される。比表面積は $400\sim 650\text{m}^2/\text{g}$ の範囲内が好適である。

紙製造に使用されている上記の比表面積を有する既知の市販ゾルとは対照的に、本発明のゾルは比較的高い含量のミクロゲルを有し、こうして低いS値を有する。かなりの程度のミクロゲル、凝集物は、凝集された一次粒子の、多少雲状 (cloud-like) の質の、2次元または3次元の構造の形態で存在するものと推定される。本発明のゾルのS値は15~40重量%の範囲内にあり、S値は15~35%の範囲内にあることが好ましい。所定のS値は、J.Phys.Chem. 60(1956), 955-957にIler, R.K.及びDalton R.L.により開示されている方法に従って測定され、計算された。このS値は、凝集物またはミクロゲル生成の程度を目安と考えること

ができ、低いS値はミクロゲルの更に大きな部分を示し、また分散相の SiO_2 含量（重量％）の目安と

考えることができる。

本発明のゾル中の粒子は変性されていないシリカ粒子であってもよく、またはアルミニウムで表面変性されているシリカ粒子であってもよい。アルミニウム変性されていないシリカを含むゾルが好ましい。アルミニウム変性された粒子では、これらは2～25％、適当には3～20％の程度まで変性されていることが好適である。アルミニウム変性の程度は、粒子の表面中のケイ素原子を置換したアルミニウム原子の部分の意味する。アルミニウム変性の程度は％で示され、 1 nm^2 当たりの8シラノール基を基準として計算される。これがJournal of Colloid and Interface Science, 55(1976):1, 25-34にIler, R.K.により記載されている。本発明のゾルは、 SiO_2 として計算して、約3～約40重量％の乾燥含量を有することが好適であり、乾燥含量は約5～約30重量％の範囲内にあることが好ましい。

アニオン性粒子を含むこれらの新規ゾルは紙及び同様の製品の製造に有益であり、かつそれらはカチオン性ポリマーと組み合わせて歩留り及び脱水の非常に良好な改良を与えることがわかった。特に、アルミニウム変性されていない粒子を含む本発明の新規ゾルは、同じサイズの粒子を有するが、粒子が実質的に不連続である商用されるこのようなゾルと比較してカチオン性アクリルアミドをベースとするポリマーと組み合わせて使用される場合にかなりの改良を与えることがわかった。請求の範囲に特定されたシリカゾルに加えて、本発明はまた新規なシリカゾルの製造方法及び請求の範囲に記載されたゾルの使用に関する。

また、本発明は、比較的低いS値を有し、かつ $300\sim 700\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内の比表面積を有するシリカゾルの製造方法に関する。本発明によれば、シリカゾルは通常のアルカリ水ガラス、カリウム水ガラスまたはナトリウム水ガラス、好ましくはナトリウム水ガラスから出発して調製される。水ガラス中の SiO_2 対 Na_2O または K_2O のモル比（この場合、 Na_2O 及び K_2O は、以下、 M_2O として示される）は、それ自体知られているように、 $1.5:1\sim 4.5:1$ の範囲内であり、 $2.5:1\sim 3.9:1$ の範囲内であることが好ましい。水ガラスの希釈溶液が使用され、これは約3～約12重量％

、好ましくは約5～約10重量%の SiO_2 含量を有することが好適である。通常、13付近、または13より上のpHを有する水ガラス溶液が約1～約4のpHまで酸性にされる。酸性化は、鉍酸、例えば、硫酸、塩酸及びリン酸の添加により、または必要により水

ガラスの酸性化のためのその他の既知の薬品、例えば、硫酸アンモニウム及び二酸化炭素を用いてそれ自体知られている方法で行い得る。鉍酸の添加時に、酸性化は2工程で行われ、約8～9のpHへの最初の工程、その後の或る種の熟成、即ち、粒子成長が約1～約4のpHへの更なる酸性化の前に行われる。しかしながら、酸性化は、中でも、更に安定な製品をもたらす、かつ殆どナトリウムを含まない酸ゾルを生じる酸カチオン交換体により行われることが好ましい。酸性化は、例えば、スルホン酸型の強酸カチオン交換樹脂により行われることが好ましい。酸性化は約2.0～4.0のpH、最も好ましくは約2.2～約3.0のpHまで行われることが好ましい。酸性化後に得られた酸ゾルは、その後、アルカリ性にされる。アルカリ性化は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムまたは水酸化アンモニウムの如き通常アルカリを用いて行い得る。しかしながら、アルカリ性化は水ガラスの添加により行われることが好ましい。上記の SiO_2 対 M_2O のモル比を有するカリウム水ガラス及びナトリウム水ガラス、特に、ナトリウム水ガラスが、このアルカリ性化工程で使用される。アルカリ性化に使用される水ガラス溶液の SiO_2 含量は、約3～約35重量%の範囲内、好ましくは5～30重量%の範囲内にあることが好適である。アルカリ性化は最低でも7に等しいpH、適当には7.5～9の範囲内のpHで行われることが好適である。アルカリ性化は、約20:1～約75:1の範囲内、好適には約30:1～約60:1の範囲内の SiO_2 対 M_2O の最終モル比で行われることが更に好適である。上記のゾルの調製の際に、マイクロゲルの程度は幾つかの方法で影響され、所望の低い値に調節し得る。マイクロゲルの程度は塩含量により、酸ゾルの調製時そしてアルカリ性化の時に濃度の調節により影響され得る。何となれば、この工程において、マイクロゲルの程度は、ゾルの安定性最小値が約5のpHで合格にされる時に影響されるからである。この合格時に延長された時間により、マイクロゲルの程度が所望の値に誘導し得る。マイクロゲルの程度をアルカリ性化の際に乾

乾燥含量、すなわち SiO_2 含量の調節により調節することが特に好適であり、それにより、更に高い乾燥含量が更に低いS値を生じる。アルカリ性化の際の SiO_2 含量を7.5～5重量%の範囲に保つことにより、S値が所定の値15～40%に調節し得る。ミクロゲルの程度を調節するその他の好適な方法は、或るpHへのアルカリ性化の調節によるものであり、またアルカリ性化が行われる上記の所定のpH値はS値を更に低いpHで更に低い値に調

節する。15～40%の範囲内のS値を有するゾルを得るために、アルカリ性化の際のpHは7.5～8.5の範囲に調節されることが好適である。このpH範囲までのアルカリ性化の際に、好適な SiO_2 含量は約5～約6重量%の範囲内である。この酸ゾルは、 $1000\text{m}^2/\text{g}$ を越え、通常、約 $1300\text{m}^2/\text{g}$ 付近の高い比表面積を有する粒子を持っている。アルカリ性化の後に、粒子成長が開始し、それにより、比表面積の低下が開始する。アルカリ性化の後に、こうして成長プロセスが行われ、その結果、所望の比表面積が得られる。 $300\sim 700\text{m}^2/\text{g}$ への表面積の所望の低下が熱処理により得ることができる。熱処理の際に、時間及び温度は、短い時間が高温で使用されるように調節される。実用的な観点から、熱処理を約0.5時間～約24時間中に約 95°C までの温度で行うことが好適である。粒子が所望の比表面積を得た時、未変性粒子よりも酸環境中で良好な電荷安定性を有する粒子を得るために、その表面のアルミニウム変性を所望により行ってもよい。変性はアルミニウム変性であり、アルミン酸塩、アルミン酸ナトリウムまたはアルミン酸カリウム、好ましくはアルミン酸ナトリウムにより行われる。粒子表面のアルミニウム変性は、それ自体知られている方法で、上記のように、2～25%の表面変性の程度、特に、3～20%の程度まで行われる。本発明の方法によれば、任意の濃縮後の、約3～約40重量%の乾燥含量を有するシリカゾルが調製でき、また製造されたゾルは非常に良好な貯蔵安定性を示し、即ち、それらは比表面積を実質的に低下しないで、かつゲルを生成しないで数ヶ月にわたって貯蔵し得る。

本発明の新規ゾルは紙製造に使用するのに特に適している。また、本発明はゾルのこの使用に関する。序論により記載されたように、まず第一に、改良された歩留り及び脱水を得るために、シリカをベースとするゾルを紙の製造の際にカチ

オン性ポリマーと組み合わせて使用することが公知である。本発明のシリカゾルはアニオン性粒子を有するシリカゾルとして先に知られているのと同じ方法で使用され、またそれらは、カチオン性ポリマー及び両性ポリマーと組み合わせて、紙の製造の際の歩留り及び脱水のかかなりの改良を与える。たとえ、添加の任意の順序が使用し得るとしても、ポリマーがゾルの前に添加されることが好ましい。ゾルは紙製造に際して4～10の全pH範囲内で良好な効果で使用し得る。また、改良された脱水は、抄紙機の手速度が増大でき、更に、少量の水が機械のプレス部分及び

乾燥部分中で除去される必要があり、こうして経済的にかかなり改良された紙製造方法が得られることになる。高いS値の相当するゾルと比較して低いS値を有する本発明のゾルのかかなり改良された効果は、それらがカチオン性アクリルアミドをベースとするポリマーと組み合わせて使用される場合に特に強調されるべきである。

こうしてまた、本発明は、請求の範囲に特定された特徴を有する紙の製造方法に関する。カチオン性ポリマーまたは両性ポリマーは天然であってもよく、即ち、炭水化物をベースとしていてもよく、また合成されたものであってもよい。好適なポリマーの例として、カチオン性澱粉及び両性澱粉、カチオン性グアーガム及び両性グアーガム、カチオン性アクリルアミドをベースとするポリマー及び両性アクリルアミドをベースとするポリマー、カチオン性ポリエチレンイミン、ポリアミドアミン並びにポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロリド）が挙げられる。ポリマーは、単独で、または互いに組み合わせて使用し得る。カチオン性アクリルアミドをベースとするポリマーが本発明のゾルと組み合わせての使用に好ましいポリマーである。

本発明の紙の製造におけるシリカゾル及びポリマーの量は、とりわけ、原料の型、填料の存在及びその他の条件に応じて、広い制限内で変化させることができる。ゾルの量は、乾燥繊維及び任意の填料に対する SiO_2 として計算して、少なくとも0.01kg/トンであることか好適であり、0.05～5 kg/トンの範囲内であることが好適であり、0.1～2 kg/トンの範囲内であることが好ましい。このゾルは0.1

～5重量%の範囲内の乾燥含量で原料に添加されることが好適である。ポリマーの量は、これの型及びこれから所望されるその他の効果に高度に依存する。合成ポリマーとしては、乾燥繊維及び任意の填料に対する乾燥分として計算して、1トン当たり少なくとも0.01kgのポリマーが通常使用される。1トン当たり0.01～3、好ましくは0.03～2kgの量が使用されることが好適である。炭水化物をベースとするポリマー、例えば、カチオン性澱粉及びカチオン性グアーガムとしては、乾燥繊維及び任意の填料に対する乾燥分として計算して、少なくとも0.1kg/トンの量が通常使用される。これらは0.5～30kg/トン、好ましくは1～15kg/トンの量で使用されることが好適である。カチオン性ポリマー対ゾル (SiO_2 として計算される) の重

量比は通常少なくとも0.01:1、好適には少なくとも0.2:1であるべきである。このポリマーの上限は、まず第一に、経済的な考慮により、また電荷に関して決められる。カチオン性澱粉の如き低カチオン度のポリマー、単独またはその他のカチオン性ポリマーの組み合わせとして、100:1またはそれ以上の比までの非常に多くの量がこうして使用でき、その限度は主として経済的理由により決められる。カチオン性ポリマーまたは両性ポリマー対ゾル (SiO_2 として計算される) の好適な比は、殆どの系につき、0.2:1～100:1の範囲内である。本発明のゾルは、勿論、通常の紙添加剤、例えば、疎水性薬剤、乾燥強さ増強剤、湿潤強さ増強剤、等と組み合わせて紙製造の際に使用し得る。アルミニウム化合物を本発明のゾル及びカチオン性ポリマーと組み合わせて使用することが特に好適である。何となれば、アルミニウム化合物は歩留り及び脱水の更なる改良を与え得ることがわかったからである。紙製造におけるいずれの使用でも、既知のアルミニウム化合物、例えば、ミョウバン、ポリアルミニウム化合物、アルミン酸塩、塩化アルミニウム及び硝酸アルミニウムが使用し得る。また、アルミニウム化合物の量は広い制限内で変化でき、そして少なくとも0.01:1のゾル (SiO_2 として計算される) に対する重量比のアルミニウム化合物を使用することが好適であり、それによれば、アルミニウム化合物は Al_2O_3 として計算された。その比は3:1を越えないことが好適であり、好ましくは0.02:1～1.5:1の範囲内である。ポリアルミニウム化合

物は、例えば、ポリ塩化アルミニウム、ポリ硫酸アルミニウム及び塩素イオンと硫酸イオンの両方を含むポリアルミニウム化合物であってもよい。また、ポリアルミニウム化合物は、塩素イオン以外のアニオン、例えば、硫酸、リン酸、有機酸、例えば、クエン酸及びシュウ酸からのアニオンを含むことができる。

このシリカゾル及びポリマーは、セルロースを含む繊維の原料の異なる種類から紙の製造に使用でき、そして原料は、乾燥材料を基準として、少なくとも50重量%のこのような繊維を含むことが好適である。これらの成分は、例えば、硫酸パルプ及び亜硫酸パルプの如きケミカルパルプ、サーモメカニカルパルプ、リフファイナパルプまたは広葉樹及び針葉樹の両方からの碎木パルプからの繊維の原料として使用でき、またリサイクル繊維をベースとする原料として使用し得る。また、この原料は通常の種類無機填料、例えば、カオリン、二酸化チタン、石膏、チ

ョーク及びタルクを含んでもよい。本明細書に使用される紙及び紙製造という用語は、勿論、紙及びその製造だけでなく、シートまたはウェブ形態のその他のセルロース繊維を含む製品、例えば、パルプシート、板紙及び厚紙並びにそれらの製造を含む。

本発明を下記の実施例において更に説明するが、これらの実施例は本発明を限定することを目的とするものではない。部及び%は、特にことわらない限り重量部及び重量%に関する。

実施例1a)-1c)

これらの実施例において、異なるゾルを調製した：

1a) 参考例。500m²/gの比表面積を有するアルミニウム変性されていないシリカ粒子を含む約53のS値を有するゾル。このゾルは欧州特許第41056号に基いて開発された市販のゾルに相当する。そのゾルを下記に従って調製した。

24.2%のSiO₂含量及び3.45のSiO₂:Na₂O重量比を有する水ガラス1275gを水4045gで5.8%のSiO₂含量まで希釈した。この水ガラス溶液を、強カチオン交換樹脂（アンバーライトIR 120）で充填したカラム中でイオン交換し、水で5.41%のSiO₂まで希釈した。イオン交換した水ガラス4000gを反応器に仕込んだ。良く攪拌し

ながら、水ガラス（5.8%の SiO_2 ； $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}=3.45$ ）354.2gを、そのイオン交換した水ガラスに添加した。添加の時間は約15秒であった。次いで、アルカリ性にした溶液を85℃に加熱し、この温度で75分間熱処理した。仕上げ熱処理後に、このゾルを冷却した。

1b) 本発明の実施例。545 m^2/g の比表面積を有するアルミニウム変性されていないシリカ粒子を含む31のS値を有するゾル。そのゾルを下記に従って調製した。

24.2%の SiO_2 含量及び3.45の $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 比を有する水ガラス1625gを水4075gで6.9%の SiO_2 含量まで希釈した。この水ガラス溶液を、実施例1a)のイオン交換カラム中でイオン交換し、そのイオン交換した水ガラスを6.49%の SiO_2 まで希釈した。イオン交換した水ガラス4600gを反応器に仕込んだ。良く攪拌しながら、水ガラス（6.9%の SiO_2 ； $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}=3.45$ ）400gを、そのイオン交換した水ガラスに添加した。次いで、アルカリ性にした溶液を85℃に加熱し、この温度で60分間熱処理した。仕

上げ熱処理後に、このゾルを冷却した。

1c) 本発明の実施例。631 m^2/g の比表面積を有するアルミニウム変性されたシリカ粒子を含む21のS値を有するゾル。そのゾルを下記に従って調製した。

希釈した水ガラス溶液（ $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}=3.4$ ）をカラム中でイオン交換し、5.36%の SiO_2 含量を有するイオン交換した水ガラスを得た。この溶液4000gに、水ガラス（22.2%の SiO_2 ； $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}=3.41$ ）80.6gを添加した。添加時間は約15秒であった。次いで、このアルカリ性にした溶液を75℃に加熱し、この温度で120分間処理した。そのゾルを冷却し、次いで H^+ -飽和カチオン交換樹脂（アンバーライトIR 120）を7.2のpH値を与える量で添加した。次いでそのイオン交換樹脂を浚別した。pH調節したゾル3770gに、アルミン酸ナトリウム（ Al_2O_3 含量25.5%）25.4gを添加した。その添加前に、アルミン酸ナトリウムを水225gで希釈した。このpH調節したゾルを、その添加前に45℃に加熱し、そのアルミン酸塩の添加時間は60分であった。

実施例 2

この実施例において、紙の製造におけるゾル1a)及び1b)の歩留り効果、即ち

、繊維及び填料の歩留りを調べた。組成60%の漂白カバスルフェート+40%の漂白マツスルフェートを有するパルプをベースとする普通の原料（これに、30%の填料としてのチョーク及び0.3g/lの $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を添加した）を使用した。この原料は、約5g/lの濃度、38%の微粉（fine fraction）含量及び8.1のpHを有していた。

この実施例及び下記の実施例において、歩留り効果を800rpmでブリット動的脱水ジャーにより評価した。これは紙工業に使用される通常の歩留り試験方法である。

前記ゾルをカチオン性アクリルアミドをベースとするポリマー（10モル%のカチオン電荷及び約1000万の分子量を有するフレーゲル（Floerger）Fp 4190 PG）と組み合わせて種々の量で使用した。前記カチオン性ポリアクリルアミドを全ての試験で0.8kg/tの量で添加し、それをゾルの前に添加した。この実施例及び下記の実施例における全ての所定の用量は、乾燥繊維及び任意の填料を基準として乾燥分として計算される。結果を下記の表に示す。

ゾル1a)	ゾル1b)	歩留り
参考例		
kg/t	kg/t	%
0.3		48.5
0.5		51.9
0.7		53.9
1.0		58.0
1.5		61.9
	0.3	57.2
	0.5	63.7
	0.7	73.5
	1.0	76.1
	1.5	78.7

明らかなように、カチオン性ポリアクリルアミドが低含量のマイクロゲルを有する市販のゲルと組み合わせて使用された場合の効果と比較して、カチオン性ポリ

アクリルアミドが本発明の高含量のミクロゲル、低いS値を有するシリカゾルと組み合わせて使用された場合に、歩留り効果のかなりの改良が得られた。

実施例 3

この実施例において、PCT出願W0 91/07350に記載のゾル、即ち、ゾルd) (これはゾルc)のように21のS値を有していたが、 $897\text{m}_2/\text{g}$ の比表面積を有する粒子を有していた)と比較して、本発明のゾルc)を使用して、歩留りを実施例2と同じ方法で評価した。原料は、 5.2g/l の濃度、34%の微粉含量及び8.1のpHを有する普通の原料であった。実施例2と同じカチオン性ポリアクリルアミドを使用し、 0.8kg/t の量で添加した。

ゾルd)	ゾルc)	歩留り
参考例		
kg/t	kg/t	%
0.2		43.9
0.4		58.5
0.8		73.0
	0.2	47.5
	0.4	71.6
	0.8	72.1

明らかなように、相当する低いS値を有するか、かなり大きい表面積を有する粒子を有するアルミニウム変性されたゾルと同じ位良好な歩留りが、低いS値及び $600\text{m}_2/\text{g}$ 程度の比表面積を有するアルミニウム変性されたゾルで得ることができる。

【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1994年3月1日

【補正内容】

請求の範囲

1. シリカゾルが15～40%の範囲内のS値を有し、かつそれが300～700m²/gの範囲内の比表面積を有し、アルミニウム変性されていてもよく、またアルミニウム変性されていなくてもよいシリカ粒子を含むことを特徴とするシリカゾル。
2. 前記シリカ粒子が400～650m²/gの範囲内の比表面積を有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載のシリカゾル。
3. 前記ゾルが15～35%の範囲内のS値を有することを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載のシリカゾル。
4. 前記シリカ粒子がアルミニウム変性されていないことを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載のシリカゾル。
5. カチオン性ポリマーまたは両性ポリマー及びアニオン性シリカゾルを懸濁液に添加し、その懸濁液を生成し、ワイヤ上で脱水することによる、セルロースを含む繊維、及び任意の填料の懸濁液からの紙の製造方法であって、前記懸濁液に、ポリマーと、15～40%の範囲内のS値を有し、かつ300～700m²/gの範囲内の比表面積を有するアルミニウム変性されたシリカ粒子またはアルミニウム変性されていないシリカ粒子を含むゾルとを添加することを特徴とする前記方法。
6. 前記ゾルの粒子がアルミニウム変性されていないことを特徴とする請求の範囲第7項に記載の方法。
7. 前記シリカゾル粒子が400～650m²/gの範囲内の比表面積を有することを特徴とする請求の範囲第7項または第8項に記載の方法。
8. ゾルと、カチオン性アクリルアミドをベースとするポリマーを前記懸濁液に添加することを特徴とする請求の範囲第7項、第8項または第9項のいずれかに記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/SE 93/00663

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC5: C01B 33/143, D21H 17/63, D21H 21/10 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC5: C01B, D21H		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
SE,DK,FI,NO classes as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WD, A1, 9107350 (EKA NOBEL AB), 30 May 1991 (30.05.91), claims 4,5	5-6
A	-----	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
26 November 1993		03 -12- 1993
Name and mailing address of the ISA/ Swedish Patent Office Box 5055, S-102 42 STOCKHOLM Facsimile No. +46 8 666 02 86		Authorized officer May Hallne Telephone No. +46 8 782 25 00

01/10/93

PCT/SE 93/00663

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A1- 9107350	30/05/91	AU-B- 628692	17/09/92
		AU-A- 6733490	13/06/91
		CA-A- 2067506	09/05/91
		EP-A- 0491879	01/07/92